

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-136931

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.CI.

A23L 1/22  
 A23C 9/123  
 A23C 9/13  
 A23F 3/14  
 A23F 5/14  
 C09K 15/06  
 // A23L 2/00  
 A23L 2/44  
 A23L 2/38

(21)Application number : 2000-250700

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 22.08.2000

(72)Inventor : HIRAMOTO TADAHIRO  
 SAIKI KENJI  
 MASUMURA SATOSHI  
 SHIMIZU TATSU  
 YAMASHITA TOMOYA  
 KANEKO NOBUTADA  
 MARUTA MASAHICO

(30)Priority

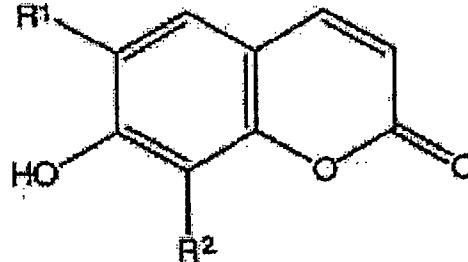
Priority number : 11249336 Priority date : 02.09.1999 Priority country : JP

(54) AGENT FOR PREVENTING DETERIORATION OF FOOD FLAVOR, METHOD FOR PREVENTING DETERIORATION OF FOOD FLAVOR AND FOOD CONTAINING AGENT FOR PREVENTING DETERIORATION OF FOOD FLAVOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having excellent effect for preventing the deterioration of food flavor existing in a food.

SOLUTION: One or more kinds of coumarin derivatives expressed by the general formula (1) (R1 is H, OH or methoxy; R2 is H or OH; and R1 and R2 are not simultaneously H) are added to a food as an agent for preventing the deterioration of food flavor.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-136931

(P2001-136931A)

(43)公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

A 2 3 L 1/22

A 2 3 L 1/22

C

A 2 3 C 9/123

A 2 3 C 9/123

9/13

9/13

A 2 3 F 3/14

A 2 3 F 3/14

5/14

5/14

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-250700(P2000-250700)

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(22)出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(72)発明者 平本 忠浩

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内

(31)優先権主張番号 特願平11-249336

(72)発明者 清木 健次

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内

(32)優先日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(74)代理人 100100734

弁理士 江幡 敏夫

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

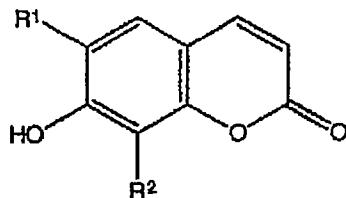
(54)【発明の名称】 食品香料劣化防止剤、食品香料劣化防止方法およびその食品香料劣化防止剤を含有する食品

(57)【要約】

【課題】 食品中に存在する食品香料の劣化防止能に  
優れた化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】

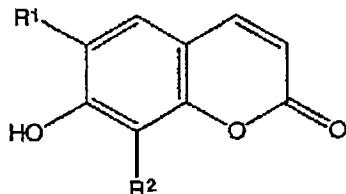


(1) (式中、R<sup>1</sup> は水素原子、水酸基、メトキシ基で  
あり、R<sup>2</sup> は水素原子、水酸基であるが、R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> と  
が共に水素原子ではない。)で表されるクマリン誘導体  
の一種あるいは二種以上を食品香料劣化防止剤として食  
品中に添加・配合する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記一般式(1)

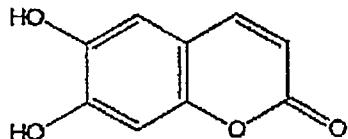
【化1】



(1) (式中、R<sup>1</sup> は水素原子、水酸基、メトキシ基であり、R<sup>2</sup> は水素原子、水酸基であるが、R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> とが共に水素原子ではない。)で表されるクマリン誘導体の一種あるいは二種以上を含有することを特徴とする食品香料劣化防止剤。

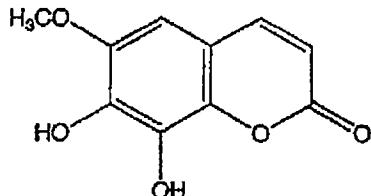
【請求項2】 クマリン誘導体が下記式(2)、(3)あるいは(4)から選ばれる化合物である請求項1記載の食品香料劣化防止剤。

【化2】



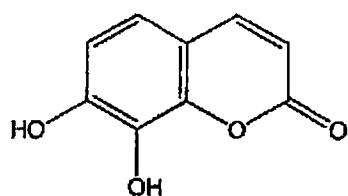
(2)

【化3】



(3)

【化4】



(4)

【請求項3】 請求項1記載のクマリン誘導体を含有するオリーブ植物抽出液を含有することを特徴とする食品香料劣化防止剤。

【請求項4】 請求項1記載のクマリン誘導体を含有するトチノキの樹皮抽出液を含有することを特徴とする食品香料劣化防止剤。

【請求項5】 請求項1記載のクマリン誘導体を含有する紫蘇植物抽出液を含有することを特徴とする食品香料

も一つの食品香料劣化防止剤を食品中に配合することを特徴とする食品内の食品香料劣化防止方法。

【請求項7】 請求項1ないし5から選ばれた少なくとも一つの食品香料劣化防止剤を含有する食品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定のクマリン誘導体を含有する食品香料劣化防止剤に関する。また、該食品香料劣化防止剤を食品中に添加・配合し、食品中の食品香料の劣化を防止する方法に関する。また、食品香料の劣化が防止された食品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 古くから油脂などの有機物が酸化や熱により変質され、本来有する性質が低下したり、あるいは失われてしまうことが知られていた。その点を解決するため、数多くの抗酸化剤が開発され、報告されている。例えば、BHT、アスコルビン酸、トコフェロール系化合物などが優れた抗酸化能を有するものとして広く使用されている。一方、最近の消費者の嗜好性を満足させるべく食品中に香料を添加・配合する場合が多いが、食品の製造時あるいは保存時に、食品内の食品香料が劣化し、食品の風味が低下してしまうという問題点が指摘されている。食品香料もその殆どが有機物であるから、該食品香料の劣化防止のために、例えば、上記周知の抗酸化剤であるBHTやアルファートコフェロールやアスコルビン酸を使用する試みがなされた。しかしながら、BHTやアルファートコフェロールでは食品香料の劣化を十分に防止することができず、またアスコルビン酸では、食品によっては褐変を引き起こす場合もある。そこで、該食品香料の劣化を防止することができ、食品の外観を損なわないような食品香料の劣化防止剤が求められていた。

【0003】 食品香料の劣化防止剤として、クロロゲン酸を利用する技術（ビラレッジジャパン、No. 179, P. 57-，1996）や特定のエステルを利用する技術（特開平9-227456号公報）がすでに報告されている。しかし、前者はクロロゲン酸を比較的多量に使用しなければならないだけでなく、後の比較例にも示されるように、香りのオフ成分の増え方が多いという問題点、さらに、熱により分解されて食品にある種の異味を与える場合があり、後者は劣化防止能を達成するためには比較的多量の劣化防止剤を使用しなければならない、という問題点が残されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、食品中に存在する食品香料の劣化防止能に優れた化合物を提供することが本発明の課題である。しかも該劣化防止剤が食品中に混ざりやすく、分離されることがないうえに、食品の

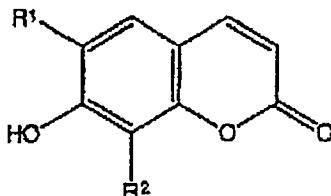
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、食品中に存在する食品香料の劣化防止能により優れた化合物であってしかも天然に存在するものを得るべく、研究を重ねた結果、特定のクマリン誘導体が食品香料の劣化防止能に優れているという知見を得、この知見に基づきさらに検討し、食品中に混ざりやすく、分離されることがないうえに、食品の風味や外観を害することがない化合物を見いだし、本発明を完成させた。

## 【0006】即ち、本発明は、下記一般式(1)

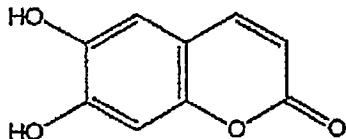
10

## 【化5】



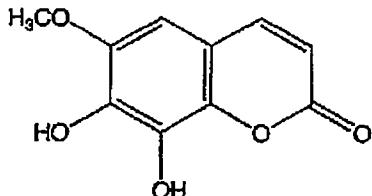
(1) (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、メトキシ基であり、R<sup>2</sup>は水素原子、水酸基であるが、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが共に水素原子ではない。)で表されるクマリン誘導体の一種あるいは二種以上を含有することを特徴とする食品香料劣化防止剤であり、該クマリン誘導体が下記式(2)、(3)あるいは(4)から選ばれる化合物である食品香料劣化防止剤であり、

## 【化6】



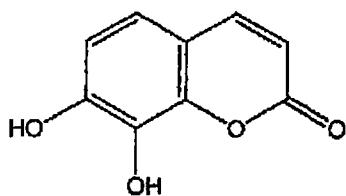
## (2)

## 【化7】



## (3)

## 【化8】



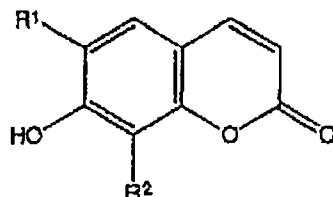
(4) 該食品香料劣化防止剤が、上記クマリン誘導体を含有するオリーブ植物抽出液を含有するか、上記クマリ

有するものであり、上記食品香料劣化防止剤を食品中に配合することを特徴とする食品内の食品香料劣化防止方法であり、また、上記食品香料劣化防止剤を含有する食品、である。

## 【0007】

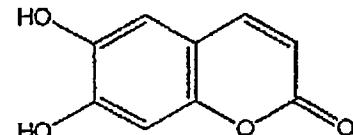
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本発明でいう食品香料の劣化防止能に優れた化合物は、式

## 【化9】



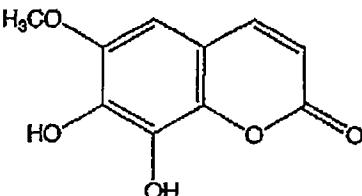
で示されるクマリン誘導体である。より具体的に説明すると、上記クマリン誘導体としては、式(2)

## 【化10】



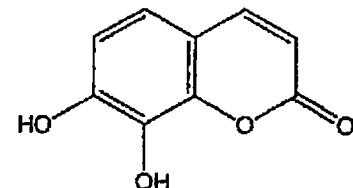
## 式(3)

## 【化11】



## 式(4)

## 【化12】



40 で示される化合物が挙げられる。

【0008】本発明の劣化防止剤として有効な上記化合物は、植物から通常の方法により入手することができる。即ち、上記化合物を多量に含む植物体を原料とする。具体的には、例えば、トネリコ(*Fraxinus*)、トチノキやマロニエといった*Aesculus*属の樹皮や根、シソ(*Perilla*)の葉や茎、ジンチョウゲやオニシバリといった*Daphne*属の葉、花、茎、樹皮や根、オリーブ(*Olea*)の樹皮、エナシダ(*Cytisus*)の花、あるいは、ロート根(ハーバード・スナップ・オブ・ザ・ウッド)等が該植物体

部などが簡単に入手できるものとして挙げることが出来る。その他、上記化合物を比較的多量に含まれるものとして、*Pulicaria dysenterica*の葉、*Haplopappus multifolius*の葉、*Gochnatica argentina*の地上部、*Bupleurum fruticosum*の根、*Pterocaulon purpurascens*の地上部なども利用可能である。これら植物原料を乾燥し、適宜の大きさに裁断する。ついで、溶媒に一定条件で植物原料を浸し、溶媒中から植物原料を濾過、除去後、濃縮する。さらに精製処理を行い、目的とする化合物を得る。また、上記化合物は植物体中では配糖体の形として存在する場合が多いことから、例えば含水アルコールで抽出し、抽出物を加水分解して配糖体を分離して得ればよい。なお、市販の化合物を用いてもよいし、当該化合物を合成・精製して用いてもよい。

【0009】以下、より具体的に説明すると、上記植物原料を単独で、或いは2種以上を組み合わせて使用する。用いる部位は上記化合物を多量に含まれていれば、特に制限されるものではない。当該植物から上記化合物を抽出する際には、水、低級アルコール、含水低級アルコールおよびポリオール系有機溶媒、石油エーテル並びに炭化水素の中から選ばれる1種若しくは2種以上の溶媒を用いることが好ましい。ここで低級アルコールとは、炭素数が1ないし4のアルコールをいい、とくにメタノール、エタノール等が好ましい。また、含水低級アルコールとしては、水含量が10～75重量%のものを使用可能である。また、ポリオール系有機溶媒の具体例としてエチレングリコール、プロピレングリコール等を挙げることが出来る。石油エーテルとしては、通常、市販されたものを用いる。炭化水素溶媒としては、常温で液状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素が挙げられるが、とくに常温で液状の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、その中でもとくにn-ヘキサン(以下、ヘキサンという)、トルエンなどの炭化水素が好ましい。

【0010】抽出操作はとくに限定されるものではなく、上記植物や用いる溶媒により異なるが、通常、上記溶媒に植物を室温乃至80℃の温度で浸漬または穏やかに攪拌して抽出する事により行う。さらに本出願前周知のソックスレー抽出器などの装置を用いると効率よく抽出物を得ることができる。抽出に要する時間は、通常30分～12時間程度である。なお、本出願前から知られている多段抽出法を採用してもよい。

【0011】本発明の抽出物には、上記方法により得られる抽出物以外に、該抽出物に何らかの処理を施して得られた抽出物、例えば抽出物からさらに溶媒を除去した濃縮物、所謂エキストラクトや抽出物からさらに特定の化合物を除去したものなども含まれる。また本発明の抽出物には、上記植物の葉、枝或いは幹等を破碎した後、

理して画分を得る。この画分を得る操作の前に、上記抽出物内の溶媒を予め除去し、高粘調物化しておいてもよいし、あるいはさらに溶媒を加え、低粘度化しておいてもよい。この場合、通常溶媒を抽出物1重量部に対して0.1ないし30容量部、好ましくは0.5ないし20容量部となるようにすることにより調製される。画分を得る方法は、常法により行えばよい。例えば、予め作製、調整したクロマトグラフィ用カラムに上記抽出物あるいは前処理抽出物を注ぎ込み、ついで、溶媒から構成される溶出液を注ぎ込んでカラム内に一時的に保持されたものを溶媒とともに流しさり、流出する溶媒を公知の手段で幾つかに分ける方法を採用すればよい。通常のシリカゲルクロマトグラフィーを用いた場合、ヘキサン、酢酸エチルあるいはそれらの混合溶媒にて流出する。混合溶媒を用いた場合、それら各溶媒の量割合はとくに限定されるものではない。溶出温度は通常室温で行うが、低温下で行ってもよい。次に、上記方法により流出する溶媒を公知の手段で分取して画分を得る。各画分あるいは複数の画分を合一したものを、さらに減圧下にて溶媒を留去して濃縮物を得、高速液体クロマトグラフィーにより、精製操作を重ね、上記クマリン誘導体を得ることができる。なお、上記濃縮物を乾燥凍結し、再び溶媒にて溶解し、沈殿物を濾別して得られる溶液を再度濃縮し、高速液体クロマトグラフィーにより、精製操作を重ね、上記クマリン誘導体を得ることもできる。

【0013】上記方法により得られた化合物の一種あるいは二種以上を本発明の食品香料の劣化防止剤として使用できるが、さらに上記化合物を含有する植物抽出液を食品香料の劣化防止剤として使用してもよい。この場合は上記化合物を精製処理する工程が不要なだけ有利であり、しかも食品香料の劣化防止剤として使用すると、上記化合物単独使用と同程度あるいはさらにすぐれた効果をもたらすので、その点でも有利である。

【0014】本発明でいう食品香料は、食品の香りと味とを再現することを意図するものであって周知のものであり、例えば、精油、エキストラクト、オレオレジン、回収フレーバー、単離香料などの天然香料素材やアルコール、エステル、アルデヒド、アセタール、ラクトン類などの合成香料素材の中から選ばれた一種のもの、あるいは二種以上を混合したものからなる。また、食品香料の代表的な分類法に基づいて説明すると、食品香料の中でもより好ましいものは、レモン、グレープフルーツ、オレンジなどのシトラス系香料、アップル、メロン、グレープ、ピーチ、パインアップルなどのソフトフルーツ系香料、紅茶、緑茶、ウーロン茶、コーヒーなどの嗜好飲料系香料、乳製品系香料、バニラ系香料、ミント系香料、スパイス系香料、ナッツ系香料、ミート・シーフード系香料などが挙げられる。なお、本発明の食品香料劣

た、食品自体が本来有する香味成分の劣化防止にも有効である。

【0015】上記食品香料が配合される食品としては、数多く挙げられるが、例えば果実飲料、紅茶、緑茶、ウーロン茶、コーヒー、ミルク入り紅茶、ミルク入りコーヒー、ミルク入りココアなどの嗜好飲料、ヨーグルト、アイスクリームなどの乳製品、ガム、ハードキャンディ、ソフトキャンディ、ゼリーなどの製菓などを例示することができる。

【0016】その中でもとくに、果実飲料や紅茶、緑茶、ウーロン茶、コーヒー、ミルク入り紅茶、ミルク入りコーヒー、ミルク入りココアなどの嗜好飲料、ヨーグルト、アイスクリームなどの乳製品などが好ましい。

【0017】それら食品中に配合される食品香料劣化防止剤の量は、食品により異なるものであるが通常、食品に対して、0.1ppbないし1重量%である。さらに好ましくは1ppbないし0.1重量%である。なお、本発明の劣化防止剤は極めて少量でも有効であり、また特許請求の範囲請求項3～5に記載された植物抽出液も、上記と同じ量割合で食品に配合すると優れた食品香料の劣化防止能を有する。

【0018】本発明の食品香料劣化防止剤を配合した食品は存在する香料の劣化の程度が極めて少ないという特徴を有するので、食品の風味が長い間維持され、極めて好ましい結果をもたらす。さらに本発明では、香りのキー成分の減少量が少なく、香りのオフ成分の生成量が少ないので、食品の風味を維持する点で有利である。このことは、とくに飲料全般に顕著であり、シトラス系飲料ではより顕著である。なお、ここでいう香りのキー成分とは、食品（あるいは物）それぞれが揮散する香気成分であって食品の特徴的な香気成分であり、香りのオフ成分とは、不快な臭いをもたらす成分である。シトラス系飲料を代表例としてより具体的に説明すると、オレンジ果汁では香りのキー成分は、バレンセンや $\alpha$ -シネンサールなどが、オフ成分は4-ビニルグアイヤコールや2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フランなどが知られており、レモン果汁では香りのキー成分は、ネラールやゲラニールなどが、オフ成分はp-サイメン、p- $\alpha$ -ジメチルスチレン、p-メチルアセトフェノンなどが知られている。

【0019】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0020】

【比較例1】市販のアルファートコフェロールをレモンコールドプレスオイルに、その添加・配合量が0.2重量%、0.01重量%となるように添加・配合し、よく

た配合液を下記実施例3と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。得られた結果を表1および図1、2に示す。

【0021】

【比較例2】レモンコールドプレスオイルを下記実施例1の条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。また、上記試験を行った配合液を下記実施例3と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。

【0022】

【実施例1】市販のエスクレチン1gをエタノール100mlに溶かし、エスクレチンのエタノール溶液を得た。レモンコールドプレスオイル4gに、上記エタノール溶液を、エスクレチンが0.2重量%、0.01重量%となるように添加・配合し、よく混合した。この配合液を以下の条件で熱・酸素虐待試験を行った。

虐待試験条件 热: 70 °C

酸素: 20L/Hr

虐待時間: 24 Hr

この試験を行った配合液の味と香りを専門パネラー10名により官能評価した。

- |      |                 |
|------|-----------------|
| 官能評価 | ◎ 香りがほとんど変化なし   |
|      | ○ 香りが多少変化している   |
|      | △ 香りがはっきり変化している |
|      | × 香りが著しく変化している  |

得られた結果を表1に示す。

【0023】

【実施例2】市販のフラクセチン1gをエタノール100mlに溶かし、フラクセチンのエタノール溶液を得た。上記エタノール溶液を用い、実施例1と同様な操作を行い、配合液を得た。その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。得られた結果を表1に示す。

【0024】

【実施例3】オリーブの葉の乾燥物100gをミルで碎片し、ソックスレー抽出器にセットし、50%含水エタノール1,000mlを加え、室温で8時間抽出した。抽出液の濃縮液を、水-ヘキサン混合溶媒（水-ヘキサン=1:1容積比）2,000mlで室温下分配させた。上記混合溶媒を5°Cで一晩放置し、水画分を得た。水画分を濃縮後、50%含水エタノールを加え、溶解し、50%含水エタノール溶液を得た。収率は18.0重量%（固体物換算、オリーブ乾燥物に対して）であった。上記50%含水エタノール溶液を用い、実施例1と同様な操作を行い、配合液を得、その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。結果を表1に示す。

【0025】また、上記試験を行った配合液を下記の条件にてガスクロマトグラフィー法により香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。

濃度は3,000 ppm)加えた

分析条件: カラム (BC-WAX (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25  $\mu$ m))

キャリヤガス: ヘリウム

温度条件: 55 - 210 °C (昇温: 4 度/分)

検出器: FID (250 °C)

結果を図1および図2に示す。

【0026】

【実施例4】オリーブの葉の乾燥物の代わりにトチノキの樹皮と葉との乾燥物を用いる以外は実施例1と同様な操作を行い、50%含水エタノール溶解液を得た。収率は15.6重量% (固形物換算、トチノキ乾燥物に対して) であった。上記50%含水エタノール溶液を用い、実施例1と同様な操作を行い、配合液を得、その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。結果を表1に示す。

【0027】

【実施例5】オリーブの葉の乾燥物の代わりに紫蘇の葉\*

		添加濃度(%)	官能評価
比較例1	アルファートコフェロール	0.2	△
		0.01	×
比較例2	無添加	-	×
実施例1	エスクレチン	0.2	○
		0.01	○
実施例2	フラクセチン	0.2	○
		0.01	○
実施例3	オリーブ抽出物	0.2	○
		0.01	○
実施例4	トチノキ抽出物	0.2	○
		0.01	○
実施例5	紫蘇抽出物	0.2	○
		0.01	○

【0029】

【比較例3】レモンコールドプレスオイルの代わりにオレンジコールドプレスオイルを用いた以外は比較例1と同様な操作を行い、配合液を得、その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。結果を表2に示す。また実施例3と同じ条件で香りのキー成分を分析した。結果を図3に示す。

【比較例4】レモンコールドプレスオイルの代わりにオレンジコールドプレスオイルを用いた以外は比較例2と同様な操作を行い、配合液を得、その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。結果を表2に示す。また実施例3と同じ条件で香りのキー成分を分析した。

【0030】

【実施例6】市販のエスクレチン1 gをエタノール100mLに溶かし、エスクレチンのエタノール溶液を得

※た。オレンジコールドプレスオイル4 gに、上記エタノール溶液をエスクレチンが0.2重量%となるように配合し、よく混合した。この配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。また実施例3と同じ条件で香りのキー成分を分析した。結果を表2および図3に示す。

【0031】

【実施例7】市販のフラクセチン1 gをエタノール100mLに溶かし、フラクセチンのエタノール溶液を得た。上記エタノール溶液を用い、実施例6と同様な操作を行い、配合液を得、その配合液を実施例1と同じ条件で熱・酸素虐待試験を行い、官能評価した。また実施例3と同じ条件で香りのキー成分を分析した。結果を表2および図3に示す。

【0032】

【表2】

		添加濃度(%)	官能評価
比較例3	アルファートコフェロール	0.2	△
比較例4	無添加	-	×
実施例6	エスクレチン	0.2	○
実施例7	フラクセチン	0.2	○

るレモン炭酸飲料(Brix:10.0, ガス圧:2.5 kg/m<sup>2</sup>)を調\* \* 製した。

レモン炭酸飲料	果糖ぶどう糖液糖	127 g
	クエン酸	1.24 g
水		200 ml
	レモンフレーバー	0.12 g
	エスクレチンのエタノール溶液	所定量
	炭酸水	適量
	合計	1,000 ml

調製法：果糖ぶどう糖液糖とクエン酸とを水に溶解

※ラー10名により官能評価した。

し、シロップを得る。このシロップに、レモンフレーバー

10

ーとエスクレチンのエタノール溶液を加え、攪拌後、炭酸水を加え、1,000 mlにする。このレモン炭酸飲料を以下の条件で該炭酸飲料の光虐待試験を行った。

光虐待試験条件 光量: 15,000 Lux・Hr

温度: 20°C

虐待時間: 7 日間

この試験を行ったレモン炭酸飲料の味と香りを専門パネ※

- 官能評価 ◎ 味も香りもほとんど変化なし
- 味が多少変化している
- △ 味や香りにはつきり変化が認められる
- X 味や香りが著しく変化している

結果を表3に示す。

【0034】また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を下記の条件にてガスクロマトグラフィーにより香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。

試料の調製：上記試験を行ったレモン炭酸飲料1Lにメチルアミルケトン-エタノール溶液30μL(メチルアミル★

★ケトンを7,000 ppm 含む)を加えた後、固相カラム(メガボンドエルートC<sub>18</sub>:Varian社製)に流入・吸着させた後、水洗する。1時間吸引乾燥した後、ジエチルエーテルで溶出する。溶出された液に窒素ガスをバーリングして溶媒を留去する。エタノール30μL添加して試料を調製した。

分析条件：カラム(BC-WAX (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm))

キャリヤーガス: ヘリウム

温度条件: 55 - 210 °C (昇温: 4 度/分)

検出器: FID (250 °C)

分析結果を図4および図5に示す。

#### 【0035】

【実施例9】実施例8と同様な方法により、フラクセチンを含有するレモン炭酸飲料を調製した。実施例8と同様な方法により、レモン炭酸飲料の光虐待試験を行い、実施例8と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を実施例8と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。分析結果を図4および図5に示す。

40

#### 【0036】

【実施例10】実施例8と同様な方法により、ダフネチンを含有するレモン炭酸飲料を調製した。実施例8と同様な方法により、レモン炭酸飲料の光虐待試験を行い、実施例8と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表3に示す。

#### 【0037】

【実施例11】実施例8と同様な方法により、実施例3

試験を行い、実施例8と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を実施例8と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。分析結果を図4および図5に示す。

#### 【0038】

【実施例12】実施例8と同様な方法により、実施例4記載の植物抽出物を有するレモン炭酸飲料を調製した。実施例8と同様な方法により、レモン炭酸飲料の光虐待試験を行い、実施例8と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表3に示す。

#### 【0039】

【実施例13】実施例8と同様な方法により、実施例5記載の植物抽出物を有するレモン炭酸飲料を調製した。実施例8と同様な方法により、レモン炭酸飲料の光虐待試験を行い、実施例8と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモ

図5に示す。

【0040】

【比較例5】エスクレチンのエタノール溶液を用いない点以外は実施例8と同様な操作を行い、レモン炭酸飲料を得た。このレモン炭酸飲料の光虐待試験を実施例8と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を実施例8と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。分析結果を図4および図5に示す。

【0041】

【比較例6】エスクレチンのエタノール溶液の代わりにクロロゲン酸を用いる以外は実施例8と同様な方法により、クロロゲン酸を含有するレモン炭酸飲料を調製した。該レモン炭酸飲料の光虐待試験を実施例8と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を実施例8と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。分析結果を図4および図5に示す。

【0042】

\*

\* 【比較例7】エスクレチンのエタノール溶液の代わりにアスコルビン酸を用いる以外は実施例8と同様な方法により、アスコルビン酸を含有するレモン炭酸飲料を調製した。該レモン炭酸飲料の光虐待試験を実施例8と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表3に示す。また、上記試験を行ったレモン炭酸飲料を実施例8と同様な方法にて香りのキー成分と香りのオフ成分とを分析した。分析結果を図4および図5に示す。

【0043】

10 【比較例8】エスクレチンのエタノール溶液の代わりにp-メンタ-8-エン-7-イル 3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペン酸エステルを用いる以外は実施例8と同様な方法により、上記エステルを含有するレモン炭酸飲料を調製した。該レモン炭酸飲料の光虐待試験を実施例8と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例5	無添加	-	×
比較例6	クロロゲン酸	100	○
		50	○
		30	×
比較例7	アスコルビン酸	100	×
比較例8	p-メンタ-8-エン-7-イル 3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペン酸エステル	1	△
		0.1	○
		0.01	○
実施例9	エスクレチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
実施例10	フラクセチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
実施例11	ダフネチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
	オリーブ抽出物	10	○
実施例12		1	○
		0.1	○
		0.01	○
	トチノキ抽出物	10	○
実施例13		1	○
		0.1	○
		0.01	○
	葉蘿抽出物	10	○

【0045】

【実施例14】実施例8で調製したレモン炭酸飲料を以下の条件下熱虐待試験を行った。

※ 热虐待試験条件 暗黒下、37°Cで7日間

この試験を行ったレモン炭酸飲料の味と香りを専門パネラー10名により官能評価した。

官能評価 ○ 味も香りもほとんど変化なし

○ 味が多少変化している

△ 味や香りにはっきり変化が認められる

× 味や香りが著しく変化している

行った。試験終了後のレモン炭酸飲料を実施例14と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表4に示す。

## 【0047】

【実施例17-19】実施例11、12、13で調製したレモン炭酸飲料の熱虐待試験を実施例14と同じ条件にて行った。試験終了後のレモン炭酸飲料を実施例14と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表4に示す。

## 【0048】

【比較例9】エクスレチンを含まない以外は実施例8と同じ操作で調製したレモン炭酸飲料を実施例14と同じ条件で熱虐待試験を行い、官能評価した。結果を表4に示す。

\* 示す。

## 【0049】

【比較例10】比較例6で得たレモン炭酸飲料を実施例14と同じ条件で熱虐待試験を行い、官能評価した。結果を表4に示す。

## 【0050】

【比較例11】比較例7で得たレモン炭酸飲料を実施例14と同じ条件で熱虐待試験を行い、官能評価した。結果を表4に示す。

## 【0051】

## 【表4】

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例9	無添加	-	×
比較例10	クロロゲン酸	100	×
比較例11	アスコルビン酸	100	×
実施例14	エクスレチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
実施例15	フラクセチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
実施例16	ダフネチン	1	○
		0.1	○
		0.01	○
実施例17	オリーブ抽出物	10	○
		1	○
		0.1	○
実施例18	トチノキ抽出物	10	○
		1	○
		0.1	○
実施例19	紫蘇抽出物	10	○
		1	○
		0.1	○

## 【0052】

【実施例20】紅茶にエクスレチンを表5記載の量だけ配合・添加して紅茶飲料を得た。この飲料を124℃、20分間レトルト殺菌処理した。さらに、60℃に設定※

30※した恒温槽内で3週間保持した。これらレトルト殺菌処理したもの、及び恒温槽内で保持したものと専門パネラー10名により官能評価した。

官能評価 ◎ 味も香りもほとんど変化なし

○ 味が多少変化している

△ 味や香りにはつきり変化が認められる

× 味や香りが著しく変化している

得られた結果を表5に示す。

## 【0053】

【実施例21-22】紅茶にオリーブ抽出物および紫蘇抽出物を表5記載の量だけ配合・添加して紅茶飲料を得た。この紅茶飲料を実施例20と同じ条件にて保持した。これらを実施例20で記載された方法にて官能評価した。得られた結果を表5に示す。

## ★ 【0054】

【比較例12】表5記載のものが配合されていない無添加紅茶を実施例20と同様な方法により処理した。それら処理したものと実施例20と同様な方法により官能評価した。得られた結果を表5に示す。

## 【0055】

## ★ 【表5】

		添加濃度 (ppm)	レトルト殺菌処理	ホットバンダー保存 (3週間)
比較例12	無添加	-	×	×
実施例20	エクスレチン	10 0.1	○ ○	○ ○
実施例21	オリーブ抽出物	0.8	○	○
実施例22	紫蘇抽出物	0.8	○	○

## 【0056】

【実施例23】下記のような处方でオリーブ抽出物を含\* 整)を調製した。

ミルク入り紅茶	紅茶葉ウバ抽出液(Brix:8.5)	300.0 g
グラニュー糖	45.0 g	
牛乳	250.0 g	
乳化剤(脂肪酸エステル)	0.3 g	
紅茶フレーバー	1.0 g	
ミルクフレーバー	0.8 g	
オリーブ抽出液	所定量	
水	適量	
合計		1,000 g

調製法；紅茶葉ウバ抽出液にグラニュー糖と牛乳と乳化剤と紅茶フレーバーとミルクフレーバーとを加え、攪拌したのち、オリーブ抽出液を添加する。ついで、水を加え、1,000 gにする。このミルク入り紅茶を124°C、20分間殺菌した後、下記条件で該ミルク入り紅茶の虐待試験を行った。

虐待試験条件 温度：55°C

虐待時間：2週間

この試験を行ったミルク入り紅茶の味と香りを専門パネ※20

- 官能評価 ◎ 味も香りもほとんど変化なし  
 ○ 味が多少変化している  
 △ 味や香りにはつきり変化が認められる  
 X 味や香りが著しく変化している

★す。

## 結果を表6に示す。

## 【0057】

【実施例24】実施例23と同様な方法により、トチノキ抽出物を含有するミルク入り紅茶を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入り紅茶の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表6に示す。

## 【0058】

【実施例25】実施例23と同様な方法により、紫蘇抽出物を含有するミルク入り紅茶を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入り紅茶の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表6に示す。

## 【0059】

【比較例13】オリーブ抽出物を用いない点以外は実施例23と同様な操作を行い、ミルク入り紅茶を調製した。このミルク入り紅茶の虐待試験を実施例23と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表6に示す。

30

## 【0060】

【比較例14】オリーブ抽出物の代わりにクロロゲン酸を用いる以外は実施例23と同様な方法により、アスコルビン酸を含有するミルク入り紅茶を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入り紅茶の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表6に示す。

## 【0061】

【比較例15】オリーブ抽出物の代わりにアスコルビン酸を用いる以外は実施例23と同様な方法により、クロロゲン酸を含有するミルク入り紅茶を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入り紅茶の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表6に示す。

40

## 【0062】

【表6】

表6

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例13	無添加	-	×
比較例14	クロロゲン酸	100	×
比較例15	アスコルビン酸	100	×
実施例23	オリーブ抽出物	10	○
実施例24	トチノキ抽出物	10	○
実施例25	紫蘇抽出物	10	○

有するミルク入りコーヒー飲料(Brix:9.3, PH:6.8 (重 \* \* 曹にて調整) を調製した。

ミルク入りコーヒー飲料	レギュラーコーヒー	50.0 g
	グラニュー糖	50.0 g
	牛乳	150.0 g
	乳化剤 (脂肪酸エステル)	0.5 g
	コーヒーフレーバー	1.0 g
	ミルクフレーバー	0.8 g
	オリーブ抽出液	所定量
	水	適量
	合計	1,000 g

【0064】調製法；レギュラーコーヒーとグラニュー糖と牛乳と乳化剤とコーヒーフレーバーとミルクフレーバーとを加え、攪拌したのち、オリーブ抽出液を添加する。ついで、水を加え、1,000 gにする。

【0065】このミルク入りコーヒー飲料を124°C、20分間殺菌した後、実施例23と同様な条件で該ミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を行った。試験終了後のミルク入りコーヒー飲料を実施例23と同様な方法で官能評価した。結果を表7に示す。

【0066】

【実施例27】実施例26と同様な方法により、トチノキ抽出物を含有するミルク入りコーヒー飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表7に示す。

【0067】

【実施例28】実施例26と同様な方法により、紫蘇抽出物を含有するミルク入りコーヒー飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表7に示す。

【0068】

※【比較例16】オリーブ抽出物を用いない点以外は実施例26と同様な操作を行い、ミルク入りコーヒー飲料を調製した。このミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を実施例23と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表7に示す。

【0069】

【比較例17】オリーブ抽出物の代わりにクロロゲン酸を用いる以外は実施例26と同様な方法により、アスコルビン酸を含有するミルク入りコーヒー飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表7に示す。

【0070】

【比較例18】オリーブ抽出物の代わりにアスコルビン酸を用いる以外は実施例26と同様な方法により、クロロゲン酸を含有するミルク入りコーヒー飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りコーヒー飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表7に示す。

【0071】

【表7】

20

30

表7

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例16	無添加	-	×
比較例17	クロロゲン酸	100	×
比較例18	アスコルビン酸	100	×
実施例26	オリーブ抽出物	10	○
実施例27	トチノキ抽出物	10	○
実施例28	紫蘇抽出物	10	○

【0072】

【実施例29】下記のような处方でオリーブ抽出物を含★にて調整)を調製した。

ミルク入りココア飲料	ココアパウダー	10.0 g
	グラニュー糖	65.0 g
	牛乳	250.0 g
	乳化剤 (脂肪酸エステル)	0.3 g
	安定剤 (カラギーナン)	0.2 g
	食塩	0.3 g
	ココアフレーバー	1.0 g

水  
合計

調製法：ココアパウダーとグラニュー糖と牛乳と乳化剤と安定剤と食塩とココアフレーバーとミルクフレーバーとを加え、攪拌したのち、オリーブ抽出液を添加する。ついで、水を加え、1,000 gにする。

【0073】このミルク入りココア飲料を124℃、20分間殺菌した後、実施例23と同様な条件で該ミルク入りココア飲料の虐待試験を行った。試験終了後のミルク入りココア飲料を実施例23と同様な方法で官能評価した。結果を表8に示す。

【0074】

【実施例30】実施例29と同様な方法により、トチノキ抽出物を含有するミルク入りココア飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りココア飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表8に示す。

【0075】

【実施例31】実施例29と同様な方法により、紫蘇抽出物を含有するミルク入りココア飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りココア飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表8に示す。

【0076】

10

20

\* 【比較例19】オリーブ抽出物を用いない点以外は実施例29と同様な操作を行い、ミルク入りココア飲料を調製した。このミルク入りココア飲料の虐待試験を実施例23と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表8に示す。

【0077】

【比較例20】オリーブ抽出物の代わりにクロロゲン酸を用いる以外は実施例29と同様な方法により、アスコルビン酸を含有するミルク入りココア飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りココア飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で実官能評価した。得られた結果を表8に示す。

【0078】

【比較例21】オリーブ抽出物の代わりにアスコルビン酸を用いる以外は実施例29と同様な方法により、クロロゲン酸を含有するミルク入りココア飲料を調製した。実施例23と同様な方法により、ミルク入りココア飲料の虐待試験を行い、実施例23と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表8に示す。

【0079】

【表8】

\*

表8

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例19	無添加	-	×
比較例20	クロロゲン酸	100	×
比較例21	アスコルビン酸	100	×
実施例29	オリーブ抽出物	10	○
実施例30	トチノキ抽出物	10	○
実施例31	紫蘇抽出物	10	○

【0080】

【実施例32】下記のような方法でオリーブ抽出物を含有するヨーグルトを調製した。

調製法：市販ヨーグルト（雪印ナチュレ）に果糖ブドウ糖液糖を10重量%となるよう加えた攪拌した。つい※

官能評価 ◎ 味も香りもほとんど変化なし

○ 味が多少変化している

△ 味や香りにはつきり変化が認められる

× 味や香りが著しく変化している

結果を表9に示す。

【0081】

【実施例33】実施例32と同様な方法により、トチノキ抽出物を含有するヨーグルトを調製した。実施例32と同様な方法により、ヨーグルトの虐待試験を行い、実施例32と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表9に示す。

【0082】

※でレモンフレーバーを0.1重量%となるよう加えた後、オリーブ抽出液を添加し、混合する。このヨーグルトの味と香りを専門パネラー4名により官能評価した。なお、官能評価は、評価当日調製したものと、5℃で2週間保存したヨーグルトとの比較によるものである。

様な方法により、ヨーグルトの虐待試験を行い、実施例32と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表9に示す。

【0083】

【比較例22】オリーブ抽出物を用いない点以外は実施例32と同様な操作を行い、ヨーグルトを調製した。このヨーグルトの虐待試験を実施例32と同様な条件で行い、官能評価した。得られた結果を表9に示す。

【0084】

を用いる以外は実施例32と同様な方法により、アスコルビン酸を含有するヨーグルトを調製した。実施例32と同様な方法により、ヨーグルトの虐待試験を行い、実施例32と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表9に示す。

## 【0085】

【比較例24】オリーブ抽出物の代わりにアスコルビン\*

表9

		添加濃度 (ppm)	官能評価
比較例22	無添加	-	×
比較例23	クロロゲン酸	100	△
比較例24	アスコルビン酸	100	×
実施例32	オリーブ抽出物	5	◎
実施例33	トチノキ抽出物	5	◎
実施例34	紫蘇抽出物	5	◎

## 【0087】

【発明の効果】上記食品香料劣化防止剤としてのクマリノ誘導体を配合した食品は存在する食品香料の劣化の程度が少なく、食品の風味が長い間維持された。また、フルーツジュース、嗜好飲料、乳製品など、その中でもとくにシトラス系飲料では香りのキー成分の減少量が少なく、香りのオフ成分の生成量も少ないので、食品の風味が長い間維持され、極めて好ましい結果をもたらす。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、アルファートコフェロール、オリーブ抽出物、紫蘇抽出物を0.2重量%含むレモンコールドプレスオイルを24時間熱・酸素虐待させたのちに、見いだされた香りのキー成分の含有量を示す。なお、各値は抗酸化剤や食品香料劣化防止剤や該劣化防止剤含有抽出物を含まないもの（比較例2）の測定値を100としたときの相対値である。

【図2】図2は、アルファートコフェロール、オリーブ抽出物、紫蘇抽出物を0.2重量%含むレモンコールドプレスオイルを24時間熱・酸素虐待させたのちに、見いだされた香りのオフ成分の含有量を示す。なお、各値は抗酸化剤や食品香料劣化防止剤や食品香料劣化防止剤含有抽出物を含まないもの（比較例2）の測定値を100としたときの相対値である。

20

30

\*酸を用いる以外は実施例32と同様な方法により、クロロゲン酸を含有するヨーグルトを調製した。実施例32と同様な方法により、ヨーグルトの虐待試験を行い、実施例32と同様な方法で官能評価した。得られた結果を表9に示す。

## 【0086】

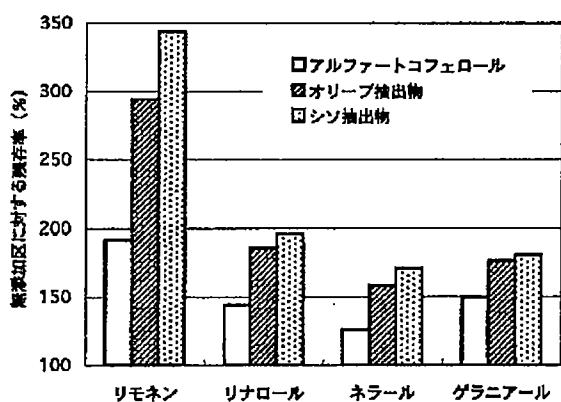
【表9】

【図3】図3は、アルファートコフェロール、エスクレチン、フラクセチンを0.2重量%含むオレンジコールドプレスオイルを24時間熱・酸素虐待させたのちに、見いだされた香りのキー成分の含有量を示す。なお、各値は抗酸化剤や食品香料劣化防止剤を含まないもの（比較例4）の測定値を100としたときの相対値である。

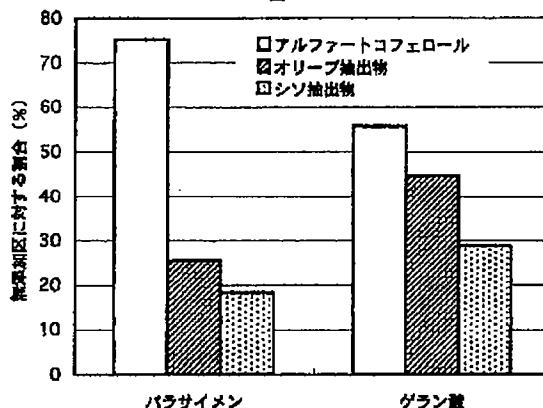
【図4】図4は、クロロゲン酸100ppm、アスコルビン酸100ppm、エスクレチン1ppm、フラクセチン1ppm、オリーブ抽出物1ppm、紫蘇抽出物1ppmをそれぞれ含むレモン炭酸飲料およびそれら抗酸化剤や食品香料劣化防止剤や食品香料劣化防止剤含有抽出物を含まないレモン炭酸飲料を24時間光虐待させたのちに、見いだされた香りのキー成分の含有量を示す。

【図5】図5は、クロロゲン酸100ppm、アスコルビン酸100ppm、エスクレチン1ppm、フラクセチン1ppm、オリーブ抽出物1ppm、紫蘇抽出物1ppmをそれぞれ含むレモン炭酸飲料およびそれら抗酸化剤や食品香料劣化防止剤や食品香料劣化防止剤含有抽出物を含まないレモン炭酸飲料を24時間光虐待させたのちに、見いだされた香りのオフ成分の含有量を示す。なお、各値は抗酸化剤、食品香料劣化防止剤や食品香料劣化防止剤含有抽出物を含まないレモン炭酸飲料の測定値を100としたときの相対値である。

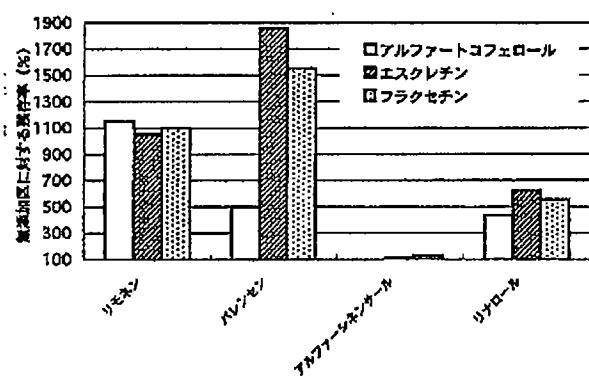
【図1】



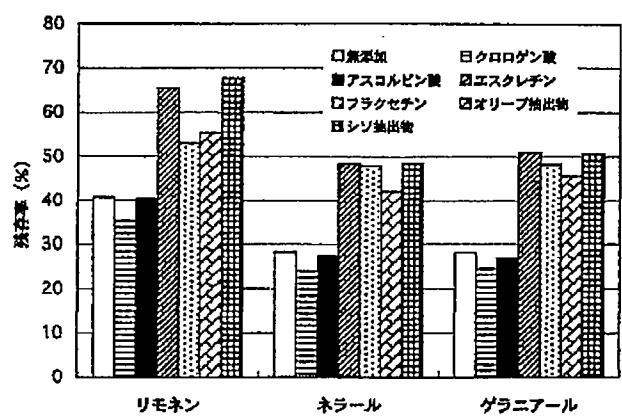
【図2】



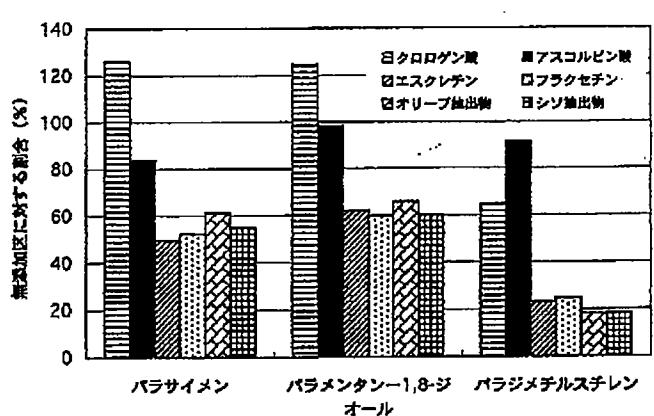
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

2/44

2/00

B

2/38

P

(72) 発明者 樋村 聰  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 清水 達  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山下 智也  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 金子 信忠  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 丸田 賢彦  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高  
砂香料工業株式会社総合研究所内